

VAPOR GROWTH METHOD FOR DIAMOND

Publication number: JP6107494 (A)

Publication date: 1994-04-19

Inventor(s): CHIKUNO TAKASHI; IMAI TAKAHIRO; FUJIMORI NAOHARU +

Applicant(s): SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES +

Classification:

- international: C30B25/02; C30B25/16; C30B25/18; C30B29/04; C30B25/02; C30B25/16;
C30B25/18; C30B29/04; (IPC1-7): C30B25/02; C30B25/16; C30B25/18; C30B29/04

- European:

Application number: JP19920254376 19920924

Priority number(s): JP19920254376 19920924

Abstract of JP 6107494 (A)

PURPOSE: To maintain epitaxial growth by vapor phase synthesis for a long time and to produce a homogeneous thick diamond single crystal layer of high quality. **CONSTITUTION:** A diamond layer having 0.1-300μm thickness is first epitaxial- grown on a substrate from a vapor phase with <=10 deg. shift from the {100} face of the substrate as the principal growth face under the condition of >=2% ratio of carbon to hydrogen in the vapor phase and then epitaxial growth is continued under the condition of <2% ratio of carbon to hydrogen. Diamond doped with various elements such as boron and nitrogen and having a large area is easily obtd. and can widely be used as a tool, a semiconductor base, a heat radiating substrate, an optical material, an acoustic diaphragm, etc.

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-107494

(43)公開日 平成6年(1994)4月19日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 30 B 29/04	R	7821-4G		
25/02	P	9040-4G		
25/16		9040-4G		
25/18		9040-4G		

審査請求 未請求 請求項の数 6(全 5 頁)

(21)出願番号	特願平4-254376	(71)出願人	000002130 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
(22)出願日	平成4年(1992)9月24日	(72)発明者	築野 孝 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友 電気工業株式会社伊丹製作所内
		(72)発明者	今井 貴浩 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友 電気工業株式会社伊丹製作所内
		(72)発明者	藤森 直治 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友 電気工業株式会社伊丹製作所内
		(74)代理人	弁理士 上代 哲司 (外1名)

(54)【発明の名称】 ダイヤモンドの気相成長法

(57)【要約】

【目的】 気相合成法によるエピタキシャル成長を長時間維持し、均質かつ良質な厚膜ダイヤモンド単結晶層の製造方法を得る。

【構成】 基板の主たる成長面の{100}面からのずれが10度以内であり、気相から最初にエピタキシャル成長をさせる、少なくとも0.1 μm以上300 μm以下のダイヤモンド層を、気相中の炭素と水素の元素量の比率A (A = [C] / [H]) を2%以上の条件で成長させ、その後比率Aが2%未満の条件でエピタキシャル成長を続ける。

【効果】 硼素や窒素などの種々のドーピングをした大面積のダイヤモンドが容易に得られる。したがって、工具、半導体基材、放熱基板、光学材料、音響振動板などに幅広く用いることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 立方晶の単結晶基板上に少なくとも炭素と水素を含む気相からダイヤモンドをエピタキシャル成長させる方法であって、基板の主たる成長面の{100}面からのずれが10度以内であり、気相から最初にエピタキシャル成長をさせる、少なくとも0.1μm以上300μm以下のダイヤモンド層を、気相中の炭素と水素の元素量の比率A(A=[C]/[H])を2%以上の条件で成長させ、その後比率Aが2%未満の条件でエピタキシャル成長を続けることを特徴とするダイヤモンドの気相成長法。

【請求項2】 立方晶の単結晶基板上に少なくとも炭素と水素を含む気相からダイヤモンドをエピタキシャル成長させる方法であって、基板の主たる成長面の{100}面からのずれが10度以内であり、成長のいずれかの段階で酸素を含む原料を気相中に供給する場合に、気相から最初にエピタキシャル成長をさせる、少なくとも0.1μm以上300μm以下のダイヤモンド層を、気相中の炭素と水素と酸素の元素量から、B=(C-[O])/[H]によって求める実効炭素濃度Bが2%以上の条件で成長させ、その後実効炭素濃度Bが2%未満の条件でエピタキシャル成長を続けることを特徴とするダイヤモンドの気相成長法。

【請求項3】 基板が単結晶ダイヤモンドであることを特徴とする請求項1または2に記載のダイヤモンドの気相成長法。

【請求項4】 基板が、ニッケル、銅、コバルトおよび鉄の中から選ばれた1種または2種以上を主成分とする合金の単結晶であることを特徴とする請求項1または2に記載のダイヤモンドの気相成長法。

【請求項5】 基板が、立方晶窒化ホウ素、炭化珪素、珪素またはゲルマニウムの単結晶であることを特徴とする請求項1または2に記載のダイヤモンドの気相成長法。

【請求項6】 エピタキシャル成長を始める前に単結晶基板の表面層を1nm以上エッチングする工程を含むことを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のダイヤモンドの気相成長法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はダイヤモンドの製造方法に関し、特に切削工具、耐摩工具、精密工具、半導体材料、電子部品、光学部品などに用いられる大型のダイヤモンド単結晶の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ダイヤモンドは高硬度、高熱伝導率、透明度などの数多くの優れた性質を有することから、各種工具、光学部品、半導体、電子部品の材料として幅広く用いられており、今後さらに重要性が増すものと考えられる。

【0003】 ダイヤモンドは過去には天然に産出するものが工業用途に使用されたが、現在では人工合成されたものが中心である。ダイヤモンド単結晶は現在工業的には、全てそれらが安定である数万気圧以上の圧力下で合成されている。このような圧力を発生する超高压容器は非常に高価で、内容積を大きくできず、高圧相物質を安価に供給できない原因となっている。またこのために大型の単結晶を合成することが出来ない。

【0004】 従来から、気相合成法によって比較的大面積のものが各種基板上に人工的に製造されていたが、これらは多結晶膜であり単結晶膜は得られていない。しかしながら、ダイヤモンドの用途の中でも特に平滑な面を必要とする超精密工具や光学部品、半導体などに用いられる場合は、単結晶ダイヤモンドを用いることが必要となる。そこで、気相合成法による単結晶のエピタキシャル成長の条件が検討されており、さらには気相合成法により大面積の単結晶を製造する方法が検討されている。

【0005】 ダイヤモンド気相合成においてダイヤモンド単結晶を基板とすることによって、比較的容易にホモエピタキシャル成長によりダイヤモンド単結晶層が成長することは早くから知られていた。しかし、このようなホモエピタキシャル成長によっても十分な厚みのダイヤモンド層が成長する間、エピタキシャル成長が維持されること、即ち成長した結晶が下地の結晶と完全に同じ結晶方位を有することが必要であるのに対し、成長が進むにつれて、もとの基材結晶と成長した結晶との間に完全なエピタキシャル関係が失われた成分が多くなってくることが問題であった。

【0006】 即ち、基板との方位のずれた部分が形成され、ここから多結晶化が始まるので、エピタキシャル層が厚くなるほど結晶内に欠陥が増えるという問題があった。こうした非エピタキシャル成分（以下異常成長と略す）は基板面研磨時に発生するダイヤモンド小粒子に起因するもの、成長面上での2次的な核発生、さらには

{111} 双晶の形成によるものが挙げられる。

【0007】 エピタキシャル成長における異常成長を抑制するためにこれまでに{100}面上に比較的高い炭素濃度で成長させることにより良好な単結晶表面を維持したまま成長を続けられることが知られている。（例えば特開平2-233591）しかしながら、このような炭素濃度の高い条件で10μm以上の厚いエピタキシャル層を成長させるとダイヤモンド結晶内に非ダイヤモンド成分を多く含むダイヤモンドが成長しやすいという問題がある。更に1cm以上の径を有する大型のダイヤモンド単結晶は極めて高価であるために、ダイヤモンドのホモエピタキシーによっても良質の大型単結晶ダイヤモンドを得るのは困難であった。

【0008】 気相合成により大面積の単結晶ダイヤモンドを成長させる方法は大きく2通りの方法にわけられる。第一の方法はヘテロエピタキシャル成長である。即

ち、異種単結晶基板の上にダイヤモンドを気相合成法によりエピタキシャル成長させることにより大面積の単結晶を得ようというものである。例えばダイヤモンドがヘテロエピタキシャル成長する基板としては、これまで立方晶窒化硼素(cBN)、炭化珪素、珪素、ニッケル、コバルトなどが報告されている(特開昭63-224225、特開平2-233591、特開平4-132687)。

【0009】しかしながら、ニッケルやコバルトについては一様なダイヤモンド単結晶の連続膜を得ることが困難であり、いずれの基板でもホモエピタキシーで生じる問題がより顕著に生じ、異常成長が大量に発生することがわかっている。

【0010】そこで、ヘテロエピタキシーを用いない第2の方法が考えられている。これらは、ダイヤモンド基板上のダイヤモンドの成長、即ちホモエピタキシャル成長に基づく技術である。例えばダイヤモンドの場合には、高圧合成法によるmmオーダーのダイヤモンド単結晶を方位をそろえて並べ、その上に一体の単結晶ダイヤモンドを得る方法(特開平3-075298)、砥粒として用いられるような数10~100μm程度の粒子を選択エッティングしたSi基板に並べ、その上にダイヤモンドを成長させる方法(M.W.Geis H.I.Smith A.Argoitia J.Angus G.H.M.Ma J.T.Glass J.Butler C.J.Robinson R.Pryor, Appl.Phys.Lett., Vol.58, (1991), p2485)などである。

【0011】こうした方法では、気相合成法により成長する結晶基板に対してエピタキシャル成長を維持できれば、基板単結晶の境界に粒界が存在したとしても微小角粒界となり、電気的、光学的に単結晶に匹敵する特性を有した大面積結晶を得ることができる。しかし、これらの方法でも、ホモエピタキシーで生じる問題点は、当然同様に残されている上に、基板の単結晶と単結晶の境界部分には、1個の単結晶上にホモエピタキシャル成長させるとき以上の密度で異常成長が発生することがわかっている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】気相合成法によって天然や人工のダイヤモンド単結晶の基板を核としてダイヤモンド単結晶層を成長させる場合には、天然や人工のダイヤモンド単結晶の大型のものを入手することは現状では困難であって、大面積のものは製造できない。また異種基板上への気相合成法による単結晶成長は、ダイヤモンドと基板との格子定数や熱膨張係数が異なるために、歪が発生し欠陥の多い単結晶しか得られないという問題がある。また、単数もしくは複数のダイヤモンド基板から大型の単結晶ダイヤモンドもしくはそれに準ずるダイヤモンド単体を得る方法においては、長時間ホモエピタキシャル成長を維持することが困難であることが問題であった。

【0013】本発明は上記従来の問題点を解消するため、気相合成法によるエピタキシャル成長を長時間維持し、均質かつ良質な厚膜ダイヤモンド単結晶層の製造方法を得ることを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】ダイヤモンド基板上に気相からダイヤモンドをエピタキシャル成長させる際に、基材のダイヤモンドとして{100}面を用い、エピタキシャル成長を始める前にダイヤモンド基板の表面層を1nm以上エッティングし、エピタキシャル成長の初期に{100}の成長が起きやすい条件、即ち炭素と水素の比率を2%以上の割合で成長させる過程を最初に行い、その後に炭素濃度の低い条件でダイヤモンドを成長させる。

【0015】炭素と水素の比率は実効的な比率である。すなわち、成長のいずれかの段階で原料ガス中に酸素を添加する場合においては、気相中の炭素と水素と酸素の元素量から、 $B = ([C] - [O]) / [H]$ によって求める比率Bを実効炭素濃度とする。

【0016】基板は単結晶ダイヤモンドの他に、立方晶窒化ホウ素、炭化珪素、珪素またはゲルマニウムの単結晶や、ニッケル、銅、コバルトおよび鉄の中から選ばれた1種または2種以上を主成分とする合金の単結晶を使用することができる。基板としては立方晶の結晶が適している。

【0017】

【作用】ダイヤモンド単結晶のホモエピタキシャル成長が長時間維持することが困難である理由は以下のように考えられる。例えばダイヤモンド{100}上のホモエピタキシャル成長を考えた場合に、図1のように完全なホモエピタキシャル成長を維持している場合には成長方向は一様に<100>である。しかし、何らかの原因により別の方位を向いた領域(図2中の3)が形成されたとき、その成長方向はもはや<100>ではなくってしまう。

【0018】もしもその成長方位の成長速度が、<100>の成長速度を上回る場合には、図2に示すように次第にその領域が広がるような形で成長てしまい、これが多結晶化の進行する原因となる。{100}の成長速度が比較的速い条件で成長させれば異常成長は抑えられるが、この条件では膜質はあまり良好ではない。

【0019】発明者らは鋭意研究の結果、{100}面で成長するダイヤモンドの異常成長はエピタキシャル成長のごく初期に始まるものが多いことを見いだし、異常成長の起りやすい初期のエピタキシャル成長のみ{100}配向条件で成長させることによりその後の異常成長も抑制されることを見いだした。

【0020】第一エピタキシャル層の厚みは0.1μm以下では異常成長を抑制する効果がないので0.1μm以上必要で、より好ましくは3μm以上である。しか

し、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上になると非ダイヤモンド質炭素が結晶中に混入するようになり $300\text{ }\mu\text{m}$ 以上では、半導体や光学材料としての特性の低下が観察されるので $300\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが必要である。

【0021】初期成長を行う条件ではガス中の炭素

(C) 水素(H)の存在比率($[\text{C}]/[\text{H}]$)を2%以下では異常成長を抑制する効果がないので2%以上とすることが望ましくより好ましくは4~8%である。炭素濃度が8%以上では非ダイヤモンド質炭素の混入が著しくなり、多くとも15%以下が好ましい範囲である。

【0022】酸素(O)を含んだガスが用いられる場合には炭素と酸素の差と水素の比率($[\text{C}]-[\text{O}]$)/ $[\text{H}]$ であらわされる実効的な炭素濃度が2%以上であれば良い。

【0023】ダイヤモンドの気相合成法では炭素、水素、酸素以外の元素を供給してダイヤモンド中に少量の不純物を混入してダイヤモンドの特性を制御することが可能である。特に、ホウ素、窒素、リンなどはダイヤモンドの電気的、光学的特性を制御するための不純物として重要である。しかし、特に窒素はダイヤモンドの結晶性低下の原因ともなるのでエッティングや成長の過程では窒素の混入は $[\text{N}]/[\text{C}]$ 比で 500 ppm 以下にすることが好ましい。

【0024】また、用いる基板はダイヤモンド単結晶であっても、それ以外の立方晶の半導体や金属の単結晶であっても、 $\{100\}$ 面上ではダイヤモンドは $\{100\}$ 面を主面として成長するので、 $\{100\}$ からのずれが10度以内が好ましく、より好ましくは2度以内である。ずれの角度が大きくなるほど異常成長は増大し、10度以上ではほとんど多結晶となり好ましくない。

【0025】単結晶基板のエッティングはダイヤモンド、窒化ホウ素、炭化珪素、珪素、ゲルマニウムの場合はダイヤモンドを成長する際に用いられる活性な水素や酸素を含む雰囲気中で行うことができる。ニッケルのような金属の単結晶を用いる場合には酸素や水素ではエッティングが行われないので、フッ素や塩素などのハロゲンを含む雰囲気中でエッティングを行うことができる。エッティングで除去される基材の厚さは 1 nm 以下では効果がなく、基板表面の傷やダストを完全に除去するために 10 nm 以上のエッティングを行うことがより好ましい。

【0026】本発明の方法はダイヤモンド以外の基板を用いるヘテロエピタキシャル成長や、複数の単結晶を基材として用いる方法においても異常成長や欠陥の発生を抑制することができるので、非常に有効であり大面积の単結晶ダイヤモンドに準ずるものとして実用に供することができるダイヤモンドを製造できる。

【0027】本発明は使用する気相合成プロセスが公知の熱CVD法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、イオンビーム法等いずれの方法であっても有効である。

【0028】

【実施例】

(実施例1) 本実施例においては、超高压法により人工合成されたIb型ダイヤモンド単結晶から、スライスし、研磨したものを基板を形成するダイヤモンド単結晶の板として用いた。

【0029】基板面方位が $\{111\}$ 、 $\{110\}$ の基板をそれぞれ5個、 $\{100\}$ の基板を10個用意した。基板サイズはいずれも $2\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 、厚みは 0.3 mm である。いずれの基板も各指面からの面方位ズレは1度以下であることを反射電子回折により確認した。これらの基板のうち、 $\{100\}$ 基板5個についてはまず、マイクロ波プラズマCVD法により水素(H₂) 95%、メタン(CH₄) 5%、基板温度850℃(以下条件1という)で10時間、約 $7\text{ }\mu\text{m}$ 成長させた。

【0030】これら20個の基板上にマイクロ波プラズマCVD法によって、水素、メタンのガスをメタン/水素の比が1.5%になるように供給して、ガス圧力60 Torr、基板温度870℃でダイヤモンドの成長を行った。

【0031】その結果、 $\{110\}$ 基板上には $780 \pm 20\text{ }\mu\text{m}$ 、 $\{111\}$ 基板上では $740 \pm 30\text{ }\mu\text{m}$ 、 $\{100\}$ 基板上には $400 \pm 10\text{ }\mu\text{m}$ のダイヤモンドが成長した。 $\{110\}$ 基板上に成長させたものはいずれも単結晶を維持していたがクラックが多数発生しており、 $\{111\}$ 基板のものは双晶による多結晶化が起こっていた。また $\{100\}$ 基板のものは、最初に条件1で成長させたものは異常成長が 1 個/mm^2 程度であったが、これを行わなかったものは 12 個/mm^2 程度で、表面はほぼすべて異常成長によっておおわれていた。

【0032】(実施例2) 図3に示すように、高圧合成による六八面体のダイヤモンド4を用意し、結晶にあらわれている正方形の面に平行にスライスし、5のような形状の基板を得た。この主面の面方位は $\{100\}$ と0.05度以内のずれであった。この両面を鏡面研磨し、一方を反転させ、6のように接触させて配置したものを2組用意した。マイクロ波プラズマCVD法により成長を行った。

【0033】成長にあたって、一方はマイクロ波プラズマCVD装置内で10時間、水素99%と酸素1%の混合ガスのプラズマにより表面層を $1\text{ }\mu\text{m}$ エッティングした。エッティングに続けて、以下の条件で成長を行った。

【0034】

メタン	3 %	基板温度	900℃
水素	71 %	成長時間	100時間
酸素	1 %		
アルゴン	25 %		

【0035】他方はエッティング過程を省略し、同じ条件にて成長させた。その結果、いずれの場合も $80\text{ }\mu\text{m}$ のダイヤモンドが成長し2つのダイヤモンドが一体と

なつたものが得られた。基板のダイヤモンドの方位のずれはいずれの場合も0.05度以内であった。

【0036】しかし両者の間では、面上に見られる異常成長の密度がエッティングを行ったものでは0.5個/mm²であったのに対して、エッティングを行わなかつた方では3個/mm²であった。

【0037】

【発明の効果】本発明によれば、均質で大型かつ大面積の高圧相単結晶を容易に得ることができる。本発明では、高圧相物質の成長を気相合成法により行なうので、ダイヤモンドに硼素や窒素を容易に含有させる、などの種々のドーピングが可能である。したがって本発明の製造方法によって得られるダイヤモンドをはじめとする高圧相物質は、精密工具刃先、耐摩工具、耐熱工具、半導体基材、放熱基板、高圧相半導体材料、光学材料、音響振動板などに幅広く用いることができる。

* 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の方法によって成長した異常成長のない単結晶の断面模式図。

【図2】従来の方法によって成長した異常成長の発生した成長例。

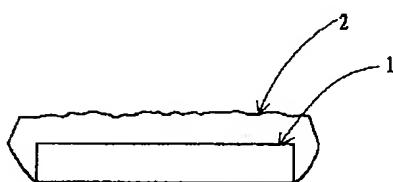
【図3】本発明の一つの実施例を示す単結晶基板の配置。

【符号の説明】

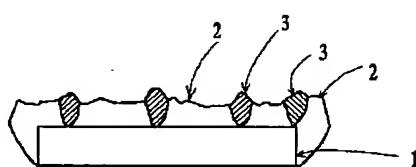
- 1 : 単結晶基板
- 10 2 : 成長したダイヤモンド単結晶層
- 3 : 異常成長
- 4 : 六八面体ダイヤモンド単結晶
- 5 : 六八面体ダイヤモンド単結晶から切り出したダイヤモンド単結晶基板
- 6 : 配置されたダイヤモンド単結晶基板

*

【図1】



【図2】



【図3】

